

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 4001627 A1

21 Aktenzeichen: P 40 01 627.7
22 Anmeldetag: 20. 1. 90
43 Offenlegungstag: 2. 8. 90

51 Int. Cl. 5:
C 08 F 20/06
C 08 F 6/10
C 08 F 265/02
C 08 L 33/02
C 08 J 3/00
// A61K 7/00

DE 4001627 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
26.01.89 IT 19191 /89

71 Anmelder:
Sigma Prodotti Chimici S.r.l., Mailand/Milano, IT

74 Vertreter:
Lorenz, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7920 Heidenheim

72 Erfinder:
Bresciani, Angelo, Bergamo, IT

54 Acrylsäurepolymer, frei von Restlösemitteln bzw. Rückstandslösemitteln und Verfahren zur Herstellung desselben

Die vorliegende Erfindung betrifft ein querverbundenes Acrylsäuresynthetikpolymer mit einem hohen Molekulargewicht und mit 56-68 Gewichtsprozenten an Karboxylgruppen (-COOH), dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer nicht mehr als 10 ppm Lösemittel enthält; und ein Verfahren zur Herstellung desselben.

DE 4001627 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein querverbundenes bzw. quervernetztes Acrylsäuresynthetikpolymer mit einem hohen Molekulargewicht und mit einem Inhalt bzw. Bestand von 56–68 Gewichtsprozenten an Karboxylgruppen ($-\text{COOH}$), und ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer nicht mehr als 10 ppm (parts per million) Lösemittel enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymers, welches nicht mehr als 10 ppm Lösemittel enthält.

Es ist bereits eine Anzahl von Acrylsäuresynthetikpolymeren bekannt. Besonders bekannt ist die Reihe bzw. Kette "Carbomer" (allgemein verwendete Bezeichnung u.a. von CFTA, weshalb der Name nachfolgend zur Vereinfachung verwendet wird), die basierend auf der europäischen und US-amerikanischen Pharmakopoe (Arzneibuch) als querverbundene Acrylsäuresynthetikpolymere definiert bzw. bestimmt werden, und zwar mit hohen Molekulargewichten, und welche unter Standardbedingungen 56–68 Gewichtsprozent an Karboxylgruppen ($-\text{COOH}$) enthalten. Die so bestimmten bzw. erklärten Produkte haben einen pH-Wert von ca. 3 und eine Viskosität von 2,50 g Lösung in 500 ml Wasser zwischen 30 000 und 40 000 Zentipoise (Maßeinheit der dynamischen Viskosität).

Die kommerziell verfügbaren Produkte, die durch verschiedene Verfahren hergestellt werden, enthalten Verunreinigungen bzw. Schmutzteilechen. Insbesondere wurden bisher keine Produkte beschrieben, die weniger als 100 ppm Restlösemittel beinhalten. C_6H_6 -Benzol und Äthylazetat sind bei den am meisten vorhandenen bzw. vorkommenden Lösemitteln. Speziell der Gehalt von Äthylazetat liegt im allgemeinen bei 2% (20 000 ppm).

Die o.a. Polyacrylsäure (z.B. Carbomer 940) wird in beachtlichem Umfang als Verdickungsmittel bei kosmetischen und pharmazeutischen Produkten verwendet, in welchen ein hoher Gehalt an Restlösemitteln offensichtlich höchst unerwünscht ist.

Tatsächlich ist bekannt, daß die meisten Lösemittel negative physiologische Wirkungen aufweisen, und zwar aufgrund deren Toxizität (die sehr hoch sein kann, z.B. im Falle von Benzol) und auch der häufig vorkommenden allergischen Erscheinungen, die sie verursachen.

Von einem rein technischen Standpunkt aus kann außerdem das Vorhandensein von Lösemittels Spuren die physikalischen Eigenschaften des Produktes erheblich verändern, wodurch es als Verdickungsmittel für pharmazeutische und kosmetische Produkte weniger interessant wird.

Nun wurde überraschenderweise herausgefunden, daß eine Polyacrylsäure der o.a. Art, im wesentlichen frei von den o.a. Verunreinigungen und insbesondere nicht mehr als 10 ppm Restlösemittel enthaltend, durch Behandlung einer Polyacrylsäure mit einem besonderen Trockenverfahren erhalten werden kann.

Gemäß der Erfindung wird eine initiierende bzw. Anfangs-Polyacrylsäure, die 500–1000 ppm Restlösemittel enthält, in einen Trockner gegeben, speziell in einen Fließbett-trockner bzw. Wirbelbett-trockner bzw. Wirbelschicht-trockner, welcher in geeigneter Weise mit einer Pulver-/Luftmischungsvorrichtung ausgestattet ist, in welcher die Trocknung mittels eines vorerhitzten Fluids durchgeführt wird. Jedes inaktive Fluid kann verwendet werden, jedoch wird Luft aus Kostengründen

bevorzugt. Die Vorheiztemperatur liegt bei 60–80 Grad Celsius.

Die Behandlung wird solange fortgeführt bis der Restlösemittelgehalt auf die gewünschten Grenzen verringert ist. Im allgemeinen ermöglicht eine Behandlung von 8 bis 10 Stunden ein Absinken unter 10 ppm Restlösemittel.

Das folgende Beispiel verdeutlicht die Erfindung, ohne sie jedoch zu begrenzen bzw. einzuschränken.

Beispiel

Eine Polyacrylsäure mit 63 Gewichtsprozenten an Karboxylgruppen und mit einem Restgehalt von 800 ppm Dichlormethan wurde in einen Fließbett-trockner von herkömmlicher Art gegeben, der mit einer Pulver-/Luftmischungsvorrichtung ausgestattet ist. Die Verflüssigung bzw. die Fluidisation (Herbeiführen des Fließbettzustandes) wurde durchgeführt durch Einblasen von trockener Luft, die auf 78 ± 2 Grad Celsius vorgeheizt war. Die Luftflußmenge war so eingestellt, daß eine effektive Fluidisation erhalten wurde, wobei gleichzeitig die Produktverladung (bzw. -mitführung o. -aufströmung) zu der Luftfiltervorrichtung innerhalb technisch annehmbarer Grenzen gehalten wurde. Die Behandlung wurde unter den genannten Bedingungen 9 Stunden lang durchgeführt.

Nach der Kühlung wurde das erhaltene Produkt auf Restlösemittelgehalte analysiert, wobei die folgenden Analyseergebnisse erhalten wurden: CH_2Cl_2 : 7 +/- 1 ppm.

Patentansprüche

1. Acrylsäuresynthetikpolymer, welches quervernetzt ist, mit einem hohen Molekulargewicht und 56–68 Gewichtsprozent an Karboxylgruppen enthaltend, **dadurch gekennzeichnet**, daß es nicht mehr als 10 ppm Restlösemittel enthält.
2. Acrylsäuresynthetikpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Restlösemittel Dichlormethan ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Acrylsäuresynthetikpolymers, welches quervernetzt ist, mit einem hohen Molekulargewicht und 56–68 Gewichtsprozent an Karboxylgruppen und nicht mehr als 10 ppm Restlösemittel enthaltend, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein wie o.a. Polymer, jedoch 500 bis 1000 ppm Restlösemittel enthaltend, einer Trocknung in einem vorerhitzten Fluidstrom unterzogen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trocknung in einem Fließbett-trockner durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fluid auf eine Temperatur von 60–80 Grad Celsius vorerhitzte Luft ist.

de4001627/pn

L4 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1990-240163 [32] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1990-103810
TITLE: Poly acrylic acid contg. specific residual solvent - by
drying polymer contg. solvent in fluid stream, pref. in
fluid-bed drier with air at specific temp..
DERWENT CLASS: A14 A96 B07 D21
INVENTOR(S): BRESCIANI, A B
PATENT ASSIGNEE(S): (SIGM-N) SIGMA PROD CHIM SRL
COUNTRY COUNT: 4
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
→ DE 4001627	A	19900802	(199032)*				<--
FR 2642076	A	19900727	(199037)				
US 5093472	A	19920303	(199212)		2		
IT 1229506	B	19910903	(199233)			C07C000-00	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 4001627	A	DE 1990-4001627	19900120
FR 2642076	A	FR 1989-845	19890126
US 5093472	A	US 1990-465386	19900116
IT 1229506	B	IT 1989-19191	19890126

PRIORITY APPLN. INFO: IT 1989-19191 19890126
INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C000-00
SECONDARY: A61K007-00; A61K047-32; C08F006-10; C08F020-06;
C08F120-06; C08F265-02; C08J003-00; C08L033-02

BASIC ABSTRACT:

DE 4001627 A UPAB: 19930928

1. Crosslinked synthetic acrylic acid polymer (I) with high mol. wt. and contg. 56-68 wt.% COOH gps., contains not more than 10 ppm residual solvent (II). 2. (I) is produced from the corresp. polymer with 500-1000 ppm residual solvent, by drying in a preheated fluid stream.

Pref. (II) is CH₂Cl₂ (III); process is carried out in a fluid-bed drier; pref. fluid is air preheated to 60-80 deg.C.

USE/ADVANTAGE - (I) (esp., e.g. Carbomer 940) are useful as thickeners in cosmetics and pharmaceutical prods., which should contain as little residual solvent as possible. (I) has very low residual solvent content. @

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB; DCN
MANUAL CODES: CPI: A04-F04; A10-G01A; A12-V01; A12-V04; B04-C03B;
B12-L02; D08-B10